



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 18/36, 18/48, C09D 175/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/21702 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. September 1994 (29.09.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00715 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1994 (09.03.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 08 097.9 15. März 1993 (15.03.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen (DE). GRÜTZMACHER, Roland [DE/DE]; Zur Krakau 12, D-42489 Wülfrath (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). HÖFER, Rainer [DE/DE]; Klever Strasse 31, D-40477 Düsseldorf (DE). DÖBRICH, Peter [DE/DE]; Schützenstrasse 9, D-40211 Düsseldorf (DE). BEUER, Bernd [DE/DE]; An der Dorfstrasse 4, D-40789 Monheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: POLYOL FOR AN ISOCYANATE CASTING RESIN AND COATINGS (54) Bezeichnung: POLYOL FÜR EIN ISOCYANAT-GIESSHARZ UND BESCHICHTUNGEN (57) Abstract <p>The invention concerns a polyol with more than 10 C-atoms and two or more hydroxyl groups and which can be prepared by reacting epoxidized fatty-acid esters of monohydric alcohols with aliphatic alcohols having two to 10 hydroxyl groups and/or with phenols having two or three hydroxyl groups to cause opening of the epoxide rings and optionally to cause ester interchange of the fatty-acid esters and/or subsequent reaction with C₂-C₄ epoxides. The aim of the invention is the use of the polyol in the production of isocyanate casting resins or coating compounds. The casting resins and coating compounds thus produced are insensitive to solvents, moisture and aggressive media such as strong acids and alkalis. They are also transparent.</p> (57) Zusammenfassung <p>Das Polyol mit mehr als 10 C-Atomen und mit 2 oder mehr Hydroxylgruppen, welches durch Umsetzung von epoxidierten Fettsäureestern von Monoalkoholen mit aliphatischen Alkoholen der Funktionalität 2 bis 10 und/oder mit di- oder trifunktionellen Phenolen unter Epoxidringöffnung und gegebenenfalls unter Umesterung der Fettsäureester und/oder nachfolgender Reaktion mit C₂- bis C₄-Epoxiden hergestellt worden ist, soll zur Herstellung von Isocyanat-Gießharzen oder für Beschichtungen verwendet werden. Die so hergestellten Gießharze und Beschichtungsmassen zeichnen sich durch eine Unempfindlichkeit gegenüber Lösemitteln, Feuchtigkeit und aggressiven Medien wie z.B. starke Säuren und Laugen aus. Sie sind transparent.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-507809

(43)公表日 平成8年(1996)8月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 18/32	N D S	8620-4 J	
C 0 7 C 67/26			
67/31			
69/708	Z	9546-4H	
69/712	Z	9546-4H	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-520598	(71)出願人	ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン ドイツ連邦共和国デー - 40191デュッセル ドルフ (番地の表示なし)
(86) (22)出願日	平成6年(1994)3月9日	(72)発明者	ダウテ、ペーター ドイツ連邦共和国デー - 45127エッセン、 クロイツェスキルヒシュトラアセ 5番
(85)翻訳文提出日	平成7年(1995)9月12日	(72)発明者	グリュッツマッヒャー、ローラント ドイツ連邦共和国デー - 42489ヴェルフラ ート、ツール・クラカウ 12番
(86)国際出願番号	P C T / E P 9 4 / 0 0 7 1 5	(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
(87)国際公開番号	W O 9 4 / 2 1 7 0 2		
(87)国際公開日	平成6年(1994)9月29日		
(31)優先権主張番号	P 4 3 0 8 0 9 7 . 9		
(32)優先日	1993年3月15日		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イソシアナート注型樹脂およびコーティング用のポリオール

(57)【要約】

本発明は、10個を超える炭素原子および2個またはそれ以上の水酸基を有するポリオールであって、1価アルコールのエポキシ化脂肪酸エステルと水酸基2ないし10個を有する脂肪族アルコールおよび/または水酸基が2個または3個のフェノールとを反応させることにより調製され、エポキシ環を開環させて、場合により、脂肪酸エステルとのエステル交換および/またはC₂-C₄エポキシドとのその後の反応を引き起こし得るポリオールに関する。本発明の目的は、イソシアナート注型樹脂またはコーティング組成物の製造のためのポリオールの使用である。こうして製造した注型樹脂およびコーティング組成物は、溶媒、水分、並びに強酸やアルカリのような侵食媒体に対して感受性がない。また、それらは透明である。

【特許請求の範囲】

1. 官能価が1ないし10の脂肪族もしくは芳香族アルコールおよび／または2官能もしくは3官能フェノールによる単官能あるいは多官能アルコールのエポキシ化脂肪酸エステルの開環反応、並びに、所望により、脂肪酸エステルのエステル交換反応および／または C_{2-4} エポキシドとのその後の反応によって得られた、10個を超える炭素原子および2個またはそれ以上の水酸基を有するポリオールの、イソシアナート注型樹脂およびコーティング組成物のための使用。

2. ポリオールが、エポキシ化脂肪酸エステル、特に脂肪酸トリグリセリド、脂肪酸トリメチロールプロパンエステル、脂肪酸エチレングリコールエステル、脂肪酸メチルエステルおよび脂肪酸-2-エチルヘキシルエステルおよび／または脂肪酸エチルエステルと官能価が2ないし4の脂肪族 C_{2-12} アルコールとの、1:0.1~1:10、特に1:0.5~1:4の割合での反応生成物である請求項1に記載の使用。

3. ポリオールが、官能価2ないし4の脂肪族 C_{2-8} アルコールによる単官能 C_{1-18} アルコール、特に C_{1-8} アルコールのエポキシ化脂肪酸エステルの開環および／またはエステル交換反応生成物である請求項2に記載の使用。

4. ポリオールが、官能価2ないし4の脂肪族 C_{2-12} アルコールによるエポキシ化脂肪酸エステルの開環反応並びに、OH基基準で1:5~1:40のモル比のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンイキサイドとのその後の反応により得られた、炭素原子10個以上および水酸基2個またはそれ以上を含有する、水を含まないポリオールのアルコール混合物である請求項1ないし3のいずれかに記載の使用。

5. イソシアナート成分が、芳香族ジイソシアナート、好ましくはジフェニルメタンジイソシアナート、特に官能価が2個以上の工業用ジフェニルメタンジイソシアナートまたはトリレンジイソシアナートである請求項1ないし4のいずれかに記載の使用。

6. イソシアナート成分が、脂肪族ジイソシアナート、特にイソホロンジイソシアナート、トリス(6-イソシアナトヘキシル)イソシアヌレートまたはジシク

ロヘキシルメタンジイソシアナートである請求項1ないし4のいずれかに記載の使用。

7. イソシアナート成分が、1分子当たり平均2個またはそれ以上のイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマー、例えばイソシアヌレート、特に脂肪族または芳香族ジイソシアナートへのジオールもしくはトリオール付加物である請求項1ないし4のいずれかに記載の使用。

8. 注型樹脂またはコーティング組成物が次の成分：促進剤、安定剤、イソシアナート非反応性溶媒および／またはリターダー、の内1種を含有する請求項1ないし7のいずれかに記載の使用。

9. 注型樹脂またはコーティング組成物が、例えば、チョーク、石膏、シリカ、有機もしくは無機繊維あるいはゼオライト粉末のような典型的なフィラーを含有する請求項1ないし8のいずれかに記載の使用。

10. 封入またはコーティング、およびその後の水分の存在下での、特に液体の水との直接接触下での硬化のための請求項1ないし9のいずれかに記載の使用。

11. 透明なエンキャプシュレーション、ラッカーまたはコーティングの製造のための請求項1ないし8のいずれかに記載の使用。

12. 化学的な侵食条件下、例えば無機または有機酸の存在下、特にアルカリ水溶液または有機溶媒の存在下での請求項1ないし9のいずれかに記載のポリオールを含有するポリウレタンコンパウンドの使用。

13. エポキシ化脂肪酸エステルを、官能価が2ないし4で、かつ炭素原子が1ないし36個、特に2ないし12個の脂肪族および芳香族アルコールと反応させる請求項1、2、3または4のいずれかに記載のポリオール。

【発明の詳細な説明】**イソシアナート注型樹脂およびコーティング用のポリオール**

本発明は、イソシアナート注型樹脂の製造のためのポリオールの使用に関する。

ドイツ特許第3620422号には、官能価が1ないし10の脂肪族ヒドロキシ化合物を用いた、多価アルコールの（天然脂肪および油から発生する）エポキシ化脂肪酸エステルの開環反応により得られるポリオールが記載されている。それは、水性ポリウレタン分散液の製造に適している。

ドイツ特許第4122530号には、脂肪酸グリセリドと低級脂肪族アルコールからの脂肪酸低級アルキルエステルの製造が記載されている。製品は、低含量の結合グリセリンと低い酸価を特徴としている。エポキシ化については触れていない。

欧州特許出願公開第152585号には、A) 官能価2ないし10のイソシアナート化合物、並びにB) 10個を超える炭素原子と2個またはそれ以上の水酸基を有し、かつ官能価1ないし10の脂肪族もしくは芳香族アルコールおよび／または2官能もしくは3官能フェノールによるエポキシ化脂肪アルコール、脂肪酸エステルあるいは脂肪酸アミドの開環反応、および、所望により、脂肪酸エステルのエステル交換反応および／またはその後のC₂₋₄エポキシドとの反応により生成した、実質上水を含まないポリオールとから成る組成物が記載されている。両成分は、使用するまで、別個に貯蔵することができる。2成分のうち少なくとも1種は、溶媒、促進剤、フィラーまたは助剤のような、他の添加物を含有してよい。ポリエステルポリオールの欠点は、硬化したポリウレタンコンパウンドの、特に強アルカリに対する、乏しい耐薬品性である。

ポリウレタンの製造におけるポリオール成分への添加のような、非けん化性多官能アルコールの使用は、ドイツ特許出願公開第4041119号から知られている。低分子量ジオールおよび／またはトリオールによるエポキシ化オレフィンおよび／またはエポキシ化アルコールの開環反応により、アルコールが調製される。添加の目的は、ポリウレタンの加水分解安定性を改良することである。

いずれの明細書においても、ポリウレタン樹脂を接着剤として使用した。注型

樹脂またはコーティングとしてのその使用については記載されていない。「コーティング」とは、製造中の加工材料または支持用ウェブにしっかりと付着する無定形物質層の適用を意味する。注型樹脂は、液体であるかまたは適度に加熱することにより液状化でき、かつ開口鋳型へ流し入れて、そこで硬化する合成樹脂であることが知られている。注型樹脂には、イソシアナート注型樹脂も含む。D I N 5 5 9 5 8によれば、イソシアナート注型樹脂は、遊離末端イソシアナト基も含む、脂肪族、環脂肪族または芳香族イソシアナート系の合成樹脂である。それは、様々な条件下で硬化させることができる。例えば、1成分注型樹脂は、場合により、例えば反応を促進させるかまたは強度を高めるために加熱を伴って、水分にさらすと硬化する、遊離またはブロックしたイソシアナト基末端のポリウレタンプレポリマーから成る。2成分注型樹脂は、例えば、第一成分として分枝ポリエステル系またはポリエーテル系のポリヒドロキシ化合物、および第二成分としてポリイソシアナートをベースとする。2成分を混合した後、室温またはやや高温で硬化させる。このような2成分注型樹脂は、例えばケーブル付属部品の封入に使用される。

上述のいずれの場合にも、湿潤物質、特に液体の水との直接の接触は避けるべきであり、そうしなければ、競争反応において二酸化炭素(CO_2)が形成される。 CO_2 の形成は、一般に、気泡をもたらし、強度を低下させる。

そこで、製造過程では気泡形成を避けて、硬化した成型品の用途においては、比較的長期にわたって安定性を得るように、水分および薬品による影響をほとんど受けない、イソシアナート注型樹脂またはコーティング組成物が必要であった。

本発明の解決手段は、特許請求の範囲に定義されている。それは、本質的には、イソシアナート注型樹脂またはコーティング組成物の製造のための欧州特許第152585号の脂肪酸エステル系ポリオールの使用にある。

したがって、本発明は、10個を超える炭素原子および2個またはそれ以上の水酸基を有するポリオールの、イソシアナート注型樹脂またはコーティング組成物のための使用にあり、ポリオールは、官能価が1、特に2ないし10の脂肪族もしくは芳香族アルコールおよび/または2官能もしくは3官能フェノールによ

るエポキシ化脂肪酸エステルの開環反応、並びに、所望により、脂肪酸エステル
のエステル交換反応および／または C_{2-4} エポキシドとのその後の反応によって
得たものである。

本発明の2成分注型樹脂用の好ましいポリオール類は、官能価が1、特に2ないし10の脂肪族アルコールによるエポキシ化脂肪酸エステルの開環反応生成物である。この化合物のサブグループは、エポキシ化脂肪酸エステルの開環反応生成物、特にエステル結合をそのまま残して開環反応を行ったトリグリセリド（すなわちエポキシ化脂肪酸グリセリンエステル）の開環反応生成物である。このような化合物は、特に容易に得られ、広い変化範囲において生成することができる。多数の植物または動物起源のエポキシ化トリグリセリドから、開環反応生成物を生成してよい。唯一の必要条件は、相当な割合のエポキシド基が存在しなければならないことである。例えば、エポキシド酸素2～10重量%を含有するエポキシ化トリグリセリドが適している。ある用途には、エポキシド酸素含有量3～5重量%の生成物が、特に適している。このエポキシド酸素含有量は、出発物質としてヨウ素価が比較的低いトリグリセリドを使用し、それを完全にエポキシ化することによりまたは出発物質としてヨウ素価の高いトリグリセリドを使用して、それを部分的にのみ反応させてエポキシドにすることにより達成することができる。他の用途に適するもう一つの生成物群は、エポキシド酸素含有量が4～8・5%のエポキシ化トリグリセリドをベースとする。そのような生成物は、以下の脂肪および油（反応開始時のヨウ素価の高い順に列挙した。）から生成することできる：牛脂、パーム油、ラード、ひまし油、落花生油、なたね油、好ましくは綿実油、大豆油、トレイン油、ひまわり油、あまに油。特に好ましい原料は、エポキシド価5・8～6・5のエポキシ化大豆油、エポキシド価5・6～6・6のエポキシ化ひまわり油、エポキシド価8・2～8・6のエポキシ化あまに油、およびエポキシド価6・3～6・7のエポキシ化トレイン油である。

本発明の用途に適するポリオールを調製するために、エポキシ化トリグリセリドを、多官能アルコールで完全に開環させるかまたは部分的に開環させることもある。部分開環反応は、平均してエポキシド基および水酸基、さらにエーテル基

も有する変性トリグリセリドをもたらす。そのような生成物の生成は、先のドイツ特許出願第3 2 4 6 6 1 2・9号の主題である。その明細書によれば、トリグ

リセリド反応生成物の生成において、少なくとも部分的にオレフィン系不飽和脂肪酸を含有する脂肪酸混合物のトリグリセリドを、触媒存在下、単官能または多官能アルコールにより部分的に開環させ、エポキシド基基準で20～80モル%の転化後に、触媒および／またはアルコール反応物の分解もしくは除去により、反応を停止する。

エポキシ化脂肪アルコールの既知の開環方法により、官能価2ないし10のヒドロキシ化合物を用いたエポキシ化トリグリセリドの完全または部分的な開環を行うことができる（欧州特許出願公開第1 5 2 5 8 5号参照）。そこに記載されたヒドロキシ化合物も適している。エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリールおよびソルビトールによるエポキシ化トリグリセリドの開環反応生成物、並びにアルキルグリコールのようなエーテル含有ヒドロキシ化合物、またはオリゴマー化グリコール類およびオリゴマー化グリセリン類あるいはトリメチロールプロパン類を、樹脂として有利に使用することができる。エポキシ化脂肪酸トリグリセリドを、官能価2ないし4の脂肪族C₂₋₁₂アルコールと反応させるとき、および反応比が1：0.1～1：10、特に1：0.5～1：4であるときに、特に適する生成物が形成されると考えられる。

本発明のもう一つの態様において、エポキシ化脂肪酸トリグリセリドを、他の多価アルコールのエポキシ化脂肪酸エステルで置換することができる。したがって、エポキシ化脂肪酸トリメチロールプロパンおよび脂肪酸メチルエステル、エチルエステルおよび／または2-エチルヘキシルエステルを、同様に使用して、上述の多官能または単官能アルコールのうち1種を用いて、部分的なまたは完全な開環反応生成物に加工することができる。

本発明の2成分注型樹脂に適する、特に重要なポリオール類は、単官能C₁₋₁₈アルコール、特にC₁₋₈アルコールのエポキシ化脂肪酸エステル（すなわち、例

えばエポキシ化脂肪酸メチル、エチル、プロピルまたはブチルエステル)の開環およびエステル交換反応生成物である。官能価が2ないし4のアルコールによる開環およびエステル交換反応生成物が好ましく、エチレングリコール、プロピレ

ングリコール、プロパン-1,2-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、オリゴマー化エチレングリコール、オリゴマー化プロピレングリコールとの反応生成物、グリセリン、トリメチロールプロパンまたはペンタエリトリールおよびこれらのアルコールの混合物との反応生成物が特に好ましい。既知のエポキシ化および開環方法により、対応する生成物を得ることができる。好ましい開環およびエステル交換反応生成物は、エポキシ化脂肪酸エステルと反応に使用するアルコールとを、1:0.1~1:10、特に1:0.5~1:4の割合で適用したものである。また、エポキシ化脂肪アルコールの開環反応生成物と同様に、1:1または1:2付加物も、この場合には生成できる。有利なポリオールは、官能価が2ないし4の脂肪族C₂₋₈アルコールとエポキシ化脂肪酸メチルエステルとの反応生成物である。

脂肪酸エステルのモノアルコールは、好ましくは1ないし18個、特に1ないし8個の炭素原子を有している必要があり、メタノール、エタノールまたは2-エチルヘキサノールが最も適している。

脂肪族または芳香族アルコールは、好ましくは官能価が2ないし4であり、炭素原子1ないし36個、特に2ないし12個を含有する。

脂肪酸は、特に8個を超える炭素原子、好ましくは12ないし36個の炭素原子およびほとんど非分枝炭素鎖のみを有するカルボン酸であると理解される。モノ不飽和脂肪酸の例としては、パルミトレイン酸、オレイン酸およびエルカ酸が挙げられる。しかしながら、ポリ不飽和脂肪酸（例えばリノール酸およびリノレン酸）を使用することもできる。それは、天然起源の脂肪および油（例えばパーム油、なたね油、あまに油、トレイン油、ひまし油、落花生油および大豆油並びに牛脂）から得ることができる。

本発明の2成分注型樹脂用の好ましいポリオール類は、官能価が2ないし10の脂肪族アルコールによるエポキシ化脂肪酸エステルの開環反応生成物である。

この化合物の特に重要なサブグループは、エステル結合をそのまま残して開環反応を行った、エポキシ化脂肪酸エステルの開環反応生成物である。

本発明のポリオールは、単官能 C_{1-18} 、特に C_{1-8} アルコールのエポキシ化脂肪酸エステル（すなわち、例えばエポキシ化脂肪酸メチル、エチル、プロピルま

たはブチルエステル）の開環およびエステル交換反応生成物である。官能価が2ないし4のアルコールによる開環およびエステル交換反応生成物が好ましく、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、オリゴマー化エチレングリコール、オリゴマー化プロピレングリコールとの反応生成物、グリセリン、トリメチロールプロパンおよび／またはペンタエリトリールとの反応生成物が特に好ましい。既知のエポキシ化および開環方法により、対応する生成物を生成してよい。好ましい開環およびエステル交換反応生成物は、エポキシ化脂肪酸エステルと反応に使用するアルコールとを1:0.5~1:5の割合で適用したものである。エポキシ化脂肪アルコールの開環反応生成物と同様に、1:1または1:2付加物も、この場合には生成できる。有利なポリオールは、官能価が2ないし4の脂肪族 C_{2-8} アルコールとエポキシ化脂肪酸メチルエステルとの反応生成物である。

加えて、適するポリオールとしての上述のアルコール混合物をいずれも、鎖延長反応させてよい。このために、それを、自体既知の条件下で、 C_{2-4} エポキシドと反応させる。エチレンオキシドとの反応が好ましい。アルコール混合物を、OH基1モルにつき1~40モルのエチレンオキシドと反応させてよい。上述のアルコール混合物を、好ましくはエチレンオキシド5~20モル、特に10~15モルと反応させる。エチレンオキシドに加えて、それを、OH基1モル当たり40モルまでのプロピレンオキシドと反応させることができるが、好ましくはOH基1モル当たり5~20モルのプロピレンオキシドを使用する。それを、他の短鎖エポキシド（例えばグリシドール）と反応させてもよい。最後に、ブテンオキシドは適する反応物である。エチレンオキシドおよび／またはグリシドールとの反応は、特定の利用に望ましい、硬化剤の親水化をもたらす。

本発明の注型樹脂のイソシアナート成分は、官能価が2ないし4のイソシアナート化合物である。適するイソシアナート化合物は、芳香族および脂肪族のいずれでもよく、単環式および多環式の、多官能イソシアナート化合物である。したがって、第一の態様では、トリレンジイソシアナートまたはジフェニルメタンジイソシアナートを、芳香族イソシアナート化合物として使用することができる。より高級のジイソシアナートを含有し、および2を超えるイソシアナート基の官能価を

有する、工業用ジフェニルメタンジイソシアナートが、特に適している。別の適する芳香族ジイソシアナートは、キシリレンジイソシアナートである。さらに、2またはそれ以上の官能価を有する、多数の脂肪族イソシアナートを使用してよい。その例は、イソホロンジイソシアナート、トリス（6-イソシアナトヘキシル）イソシアヌレートおよび脂環式ジイソシアナートのようなジシクロヘキシルメタンジイソシアナートである。他の例は、ジアミンのホスゲン化によって得られる脂肪族直鎖ジイソシアナート（例えばテトラメチレンジイソシアナートまたはヘキサメチレンジイソシアナート）である。

多官能イソシアナート化合物自体に加えて、本発明の2成分注型樹脂におけるイソシアナート化合物として、プレポリマーを使用してもよい。本明細書において、プレポリマーとは、多官能イソシアナートへの多官能アルコール付加物（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トロメチロールプロパンもしくはペンタエトリトールと上述の芳香族または脂肪族ジイソシアナートのうち1種との反応生成物）であると考えられる。ポリエーテルポリオール（例えばポリエチレンオキサイド系またはポリプロピレンオキサイド系のポリエーテルポリオール）とジイソシアナートとの反応生成物も、プレポリマーとして使用してよい。しかしながら、ジイソシアナートの環状プレポリマー（例えばイソシアヌレート）も使用してよい。

それに加えて、2成分注型樹脂およびコーティング組成物は、好ましくはポリオールに添加される、種々の助剤を含有してよい。例えば、フィラーを使用してよい。適するフィラーは、例えば、チョークまたは石膏、沈降シリカ、ゼオライ

ト、ペントナイト、粉末状鉱物、並びに上記の分野の当業者に知られている他の無機フィラーのような、イソシアナートに反応しない無機化合物である。有機フィラー、特に細かく切断したストランドなどを使用してもよい。チキソトロピー性を有する注型樹脂を与えるフィラーが好ましい。

本発明の2成分注型樹脂またはコーティング組成物は、さらに促進剤を含有してよい。適する促進剤は、例えば、ビス-(N,N-ジメチルアミノ)-ジエチルエーテル、ジメチルアミノシクロヘキサン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、およびモノイソシアナートとジアルキル-(β -ヒドロキシエチル)-アミンとの反応生成物、並びにジアルキル-(β -ヒドロキシエチル)-アミンとジカルボン酸とのエステル交換反応生成物のような3級塩基である。もうひとつの重要な促進剤は、1,4-ジアミノビスクロ-(2,2,2)-オクタンである。他の適する促進剤は、金属化合物(例えば、鉄ペンタカルボニル、ニッケルテトラカルボニル、鉄アセチルアセトネートおよび錫(II)-(2-エチルヘキソエート)、ジブチル錫ジラウレートまたはモリブデングリコレート)を含む、非塩基性物質である。

上述の化合物に加えて、注型樹脂またはコーティング組成物は、溶媒を含む他の助剤を含有してよい。適する溶媒は、イソシアナート基と反応しないもの(例えばハロゲン化炭化水素、エステル、ケトン、芳香族炭化水素など)である。対応する注型樹脂において知られているような可塑剤、防炎剤、リターダー(retarder)、染料および老化防止剤も使用してよい。

本発明において使用するポリオールの80%までを、他のポリオールで置換することができる。しかしながら、好ましくは、それを未混合の形態で使用する。

イソシアナート注型樹脂またはコーティング組成物は、使用するまで、2成分の形態で貯蔵される(すなわち、ポリオールとイソシアナート化合物を別個に貯蔵する)。適用にあたって、その2種の化合物を一緒に混合し、それにより得られる混合物を、接合すべき基材に適用する。ポットライフに影響を与える混合比および手段を、例えばソーンドース(Saunders)およびフリッシュ(Frisch)著

、「ポリウレタンズ、ケミストリー・アンド・テクノロジー (Polyurethanes, Chemistry and Technology)」、ザ・ハイ・ポリマー・シリーズ (the High Polymer Series) 第XV I巻、インターサイエンス (Interscience) 出版、ニューヨーク/ロンドン、パート I (1962年) およびパート II (1964年) に記載されているような、一般的な当業者の知識に基づいて選択することができる。正確な混合比を求めるために、当業者は、通常、イソシアナト基とOH基との間の当量を求めるであろう。このために、アルコール混合物の水酸価とイソシアナート化合物のイソシアナト価を予備実験で決定することができ、1 g当たりの反応基のモル数を計算するのに使用してよい。本発明に特に適するポリオールは、水酸価が120~400、好ましくは150~380の範囲である。しかしながら、化学構造

によっては、その官能価が、1分子当たり2個以上のOH基であるならば、水酸価のより低いかまたはより高い（例えば、水酸価が60~120または240~500の範囲である）化合物が適している。

本発明で製造される注型樹脂またはコーティング組成物は、水分、さらに水にもほとんど不活性である。したがって、それは、湿潤基材（例えば木材または織物）に使用され得る。さらに、それは、塩の溶液、無機酸または有機酸（例えば酢酸）、アルカリ、有機溶媒、並びに、例えば、なたね油メチルエステルおよび潤滑油エステルのような合成エステル系の有機エステル油のような侵食媒体に対する耐性もある。すなわち、樹脂および組成物は、化学産業、電気産業および鉱物油産業、並びに例えば、風呂やモデル建築物における用途、および（建物の正面等の）外観（特にコンクリートの修復および塗装）並びに防食に適している。丈夫で堅く、耐衝撃性のある柔軟なコーティングを作製することができる。最後に、硬化した圧縮ポリウレタンは、透明でもある。

以下に本発明の実施例を示す。

A：ジオールの生成

実施例1：

エチレングリコールによるエポキシステアリン酸メチルエステル（工業用）の

開環反応

エポキシド酸素含有量 (E p ·-O) 4.95 重量%のエポキシステアリン酸メチルエステル 100 kg とエチレングリコール 38.3 kg を、濃硫酸 34 g の存在下、攪拌しながら 90℃ に加熱した。先ず、発熱反応が 1.5 時間後に終了した (E p ·-O = 0.03 重量%)。触媒酸を、30% ナトリウムメチラートのメタノール溶液 160 g で中和し、粗生成物を、真空下、200℃ までで分留した (留出物 27.7 kg)。以下の特性を有する黄色の透明な液体を得た：水酸価 (OHV) = 234.6、けん化価 (SV) = 162.06、ヨウ素価 (IV) = 6.9 および酸価 (AV) = 0.7。

実施例 2：

プロパン-1,2-ジオールによるエポキシステアリン酸メチルエステル (工業用) の開環反応

エポキシステアリン酸メチルエステル (E p ·-O = 4.71%) 883 g とプロパン-1,2-ジオール 396 g を、濃硫酸 0.8 g の存在下、攪拌しながら 90℃ に加熱した。先ず、発熱反応が 2.5 時間後に終了した (E p ·-O = 0.03%)。触媒酸を、30% ナトリウムメチラートのメタノール溶液 3.5 g で中和し、粗生成物を、真空下、210℃ までで分留した (留出物 579 g)。黄色の透明な液体を得た (SV = 147、IV = 11、AV = 0.4)。

実施例 3：

ブタン-1,4-ジオールによるエポキシステアリン酸メチルエステル (工業用) の開環反応

エポキシステアリン酸メチルエステル (E p ·-O = 4.71%) 1019 g とブタン-1,4-ジオール 541 g を、濃硫酸 0.45 g の存在下、攪拌しながら 110℃ に加熱した。先ず、発熱反応が 1 時間後に終了した (E p ·-O = 0.03%)。触媒酸を、ジエチルエタノールアミン 1 g で中和し、粗生成物を、真空下、200℃ までで分留した (留出物 271 g)。黄色の液体を得た (OHV = 190、SV = 160、AV = 1.9)。

実施例 4：

グリセリンによるエポキシステアリン酸メチルエステル（工業用）の開環反応
グリセリン552 g（6モル）、エポキシステアリン酸メチルエステル1019（3モル）gおよび硫酸2.1 gを、攪拌式反応槽に入れて、攪拌しながら約100℃に加熱した。反応完了時（エポキシ価<0.1%、反応時間約2時間）に、ジエチルエタノールアミン7 gで中和して、相分離し、過剰なグリセリンを除去した。黄色のわずかに曇った液体1257 gを得た（OHV=334、AV=0.3）。

実施例5：

トリメチロールプロパンによるエポキシステアリン酸メチルエステル（工業用）の開環反応

実施例1と同様にして、エポキシステアリン酸メチルエステル1,680 gとトリメチロールプロパン805 gを、濃硫酸0.4 gの存在下で反応させた。ジエチルエタノールアミンでの中和後、生成物を、真空下、200℃までで蒸留し

た。収量：610 g、OHV=324、AV=1.0、SV=129。

B：ポリウレタンの製造および特性

PUR試験片（直径5 cm）をポリオールとデスモドゥール（Desmodur）VKS [バイエル（Bayer AG）製イソシアナート] から作製し、その後、室温（約23℃）で24時間、および80℃で2日間硬化した。

配合：ポリオール 20 g

デスモドゥールVKS（ポリオール混合物のOHVに対応）

フォームレッツ（Fomrez）L24 0.03 g

加水分解安定性を決定するために、試験片を、80℃で20%水酸化カリウム中に貯蔵し、その重量および/またはショアー硬度を、間隔をおいて測定した。

1. 疎水性の決定

PURコンパウンド100 g量を、水存在下で硬化させて、発生した二酸化炭素の量を測定した。

コンパウンド	二酸化炭素 (mL)
実施例 1	60
実施例 2	64
実施例 3	45
実施例 4	87
比較例	
ひまし油	77
ひまし油+TMP-5 PO (1:1)	205

2. ポリオールとデスモドゥールVKSとのPURコンパウンドの、80℃、20%水酸化カリウム中での安定性

a) 硬化したPURコンパウンドの、時間の関数としてのショアーD硬度

ポリオール	時間 (日)				
	0	1	4	6	14
実施例 1	89A	86A	84A	92A	88A
実施例 4	73D	75D	75D	77D	79D
ひまし油	66A	62A	62A	ひどく侵食	

b) 時間の関数としての重量損失 (重量はgを表す。)

ポリオール	時間 (日)				
	0	1	4	7	14
実施例 4	14.9	14.9	14.6	14.3	測定不可
実施例 5	15.0	15.1	15.0	15.0	14.8
ひまし油	14.9	14.9	14.8	溶解	←

3. ポリオールとデスモドゥールVKSとのPURコンパウンドの、20℃、酢酸ブチル中での安定性

a) 時間の関数としてのショアーD硬度

ポリオール	時間 (日)				
	0	1	4	7	14
実施例 4	72	62	54	49	46
実施例 5	78	67	59	56	56
ひまし油	70A	分解	←	←	←

b) 時間の関数としての重量損失 (重量は g を表す。)

ポリオール	時間 (日)				
	0	1	4	7	14
実施例 4	15.3	15.6	16.3	16.8	測定不可
実施例 5	13.9	14.1	14.4	14.7	15.1
ひまし油	15.0	分解	←	←	←

4. ポリオールとデスモドール VKS との PUR コンパウンドの、20℃、キシレン中での安定性

a) 時間の関数としてのショアー D 硬度

ポリオール	時間 (日)				
	0	1	4	7	14
実施例 4	72	70	67	62	63
実施例 5	78	79	76	74	68

b) 時間の関数としての重量損失 (重量は g を表す。)

ポリオール	時間 (日)				
	0	1	4	7	14
実施例 4	15.0	15.1	15.4	15.6	15.8
実施例 5	15.1	15.1	15.2	15.2	15.3

実施例は、ポリオール成分としてアルコールによるエポキシ化脂肪酸エステルの開環反応生成物を使用することにより、水の存在下でさえ、ほとんど発泡せずに硬化する PUR 注型樹脂が得られることを示している。さらに、注型樹脂は、溶媒および加水分解に対する、より優れた耐性を有する。最後に、MDI との相溶性がより良好である。もう一つの特に重要な要因は、実施例 1～5 のポリオー

ルを含有するPURコンパウンドはいずれも、透明である（すなわち、それらは透明で曇りがない）ことである。それに比べて、ひまし油を含有するPURコンパウンドは、イソシアナートMDIとひまし油との非相溶性により、曇る。

注釈

MDI =メタンジフェニルジイソシアナート

TMP-5 PO=トリメチロールプロパン+5・プロピレンオキサイド

デスモドールVKS=バイエル社製のMDI

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 94/00715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08G18/36 C08G18/48 C09D175/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,1 434 802 (OELWERKE NOURY & VAN DER LANDE) 28 February 1966 see page 1, right column, paragraph 5 - page 2, left column, paragraph 5 see page 2, right column, paragraph 2 see page 3, left column, paragraph 1 ---	1-13
X	FR,A,1 281 243 (GENERAL MILLS) 4 December 1961 see page 1, right column, paragraph 4 - page 2, right column, paragraph 3 see page 3, left column, paragraph 2 -paragraph 7 --- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 June 1994		Date of mailing of the international search report 17. 06. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 94/00715

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 260 499 (HENKEL) 23 March 1988 see claims 1-7,17 see page 4, line 13 - line 48 see page 5, line 5 - line 21 & DE,A,36 30 422 (HENKEL) cited in the application	1-13
X	EP,A,0 259 722 (HENKEL) 16 March 1988 see claims 1-7,17-19 see page 4, line 25 - line 56	1,9
X	DE,A,16 45 573 (UNILEVER) 21 January 1971 see claims 1-4 see page 2, paragraph 2 - page 3, paragraph 4	1
A	EP,A,0 152 585 (HENKEL) 28 August 1985 cited in the application see claims 1,3-6	1

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成13年8月14日(2001.8.14)

【公表番号】特表平8-507809

【公表日】平成8年8月20日(1996.8.20)

【年通号数】

【出願番号】特願平6-520598

【国際特許分類第7版】

C08G 18/32 NDS

C07C 67/26

67/31

69/708

69/712

C09D 175/04 PHN

【F I】

C08G 18/32 NDS

C07C 67/26

67/31

69/708 Z

69/712 Z

C09D 175/04 PHN

手続補正書

平成13年 3月 8日

特許庁長官様

1. 事件の表示

平成13年特許第340598号

2. 補正を要する書

名称 ヘンケル・コマンデットグゼルシャフト・アウフ・
アラチエン

3. 代理人

事務所 〒140-8101
大阪府大阪市中央区南船場1丁目3番7号 TMAPビル
南上野事務所
電話 (06) 6945-1581
FAX (06) 6945-0301

氏名 戸根士 (2214) 青川 派



4. 補正対象書種名

明細書および請求の範囲

5. 補正対象項目名

明細書および請求の範囲

6. 補正の内容

1. 明細書の修正

(1) 第1頁下6行の「添加のような」を「添加物としての」に訂正する。

(2) 第2頁第6～7行の「イソシアナート基も含有」を「イソシアナート基を
含有する」に訂正する。

(3) 第2頁第10行の「イソシアナート基」を「イソシアナート基」に訂正する。

(4) 第3頁下11行の「ロウ素塩の」の次の「或い」を削除する。

(5) 第3頁最後行～第4頁第2行の「トリグリセリド反応生成物……」

触媒存在下、」を「少なくとも部分的にオレフィン性不飽和の脂肪族を含有する
脂肪族化合物のトリグリセリドを、トリグリセリド反応生成物の生成のための触
媒の存在下、」に訂正する。(6) 第4頁第12～15行の「ソルビトールによる……ゾロバン類を、」
を「ソルビトール並びにアルキルグリコールのようなエーテル含有ヒドロキシ化
合物、またはオリゴマー化グリコール類およびオリゴマー化グリセリン類あるい
はトリメチロールプロパン類によるエーテル化トリグリセリドの有機反応生成物
を、」に訂正する。

(7) 第4頁下10行の「多官能アルコール」を「多官能アルコール」に訂正する。

(8) 第5頁下12行の「分枝」の次に「の」を挿入する。

(9) 第6頁下7行の「親水化」を「親水性化」に訂正する。

(10) 第6頁最後行の「イソシアナート基」を「イソシアナート基」に訂正する。

(11) 第7頁第10行の「イソシアナート化合物」を「イソシアナート成分」
に訂正する。(12) 第7頁第11行の「多官能イソシアナートへの多官能アルコール付加
物」を「多官能イソシアナートと多官能アルコールとの付加物」に訂正する。

(13) 第7頁第12行の「ヘキサロール」を「トリメチロール」に訂正する。

(14) 第7頁第18行の「ペンタエトリトール」を「ペンタエリトリトール」
に訂正する。

(15) 第8頁第9行の「イソシアナート基」を「イソシアナート基」に訂正す

る。

- (1 6)第3頁下5行の「イソシアナト基」を「イソシアナート基」に訂正する。
 (1 7)第3頁下3行の「イソシアナト基」を「イソシアナート基」に訂正する。

D. 請求の範囲の補正

5.紙の塗り。

以 上

(21 紙)

請求の範囲

1. 官能価が2ないし10の反応性もしくは芳香族アルコールおよび/または2官能もしくは3官能フェノールによる塩基性アルコールのエポキシ化樹脂形成性エステルの調製反応、並びに、所望により、脂肪族エステルのエステル交換反応および/または、エポキシドとのその他の反応によって得られた、10個を超える炭素原子および/またはそれ以上の水酸基を有するポリオールを含むイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

2. ポリオールが、エポキシ化樹脂形成性エステルと官能価が2ないし4の脂肪族C₁-アルコールとの、1:0.1~1:10のモル比での反応生成物である請求項1記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

3. ポリオールが、官能価2ないし4の脂肪族C₁-アルコールによる芳香族C₁-アルコールのエポキシ化樹脂形成性エステルの調製および/またはエステル交換反応生成物である請求項2記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

4. ポリオールが、官能価2ないし4の脂肪族C₁-アルコールによるエポキシ化樹脂形成性エステルの調製反応、並びに、0.1重量部/1:5~1:40のモル比でのエチレンジアミンおよび/またはプロピレンジアミンとのその他の反応により得られた、10個を超える炭素原子および/またはそれ以上の水酸基を有する、水を含むポリオールのアルコール混合物である請求項1ないし3のいずれかに記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

5. イソシアナート成分が、芳香族ジイソシアナートである請求項1ないし4のいずれかに記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

6. イソシアナート成分が、脂肪族ジイソシアナートである請求項1ないし4のいずれかに記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

7. イソシアナート成分が、1分子当たり平均して2個またはそれ以上のイソシアナート基を有するポリウレタンプレポリマーである請求項1ないし4のい

れかに記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

8. 硬化剤、安定剤、生イソシアナート反応性増量剤および/またはリターダーのいずれかをさらに含有する請求項1ないし7のいずれかに記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

9. 典型的なフィラーをさらに含有する請求項1ないし7のいずれかに記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

10. 塗料の塗布の乾燥段階下の付着またはコーティングおよび/またはその後の硬化のための請求項1ないし7のいずれかに記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

11. 適切な封入剤、リッカーまたはコーティングの製造のための請求項1ないし8のいずれかに記載のイソシアナート樹脂組成物またはコーティング組成物。

12. 無機または有機の存在下、あるいは、アルカリ水溶液または有機溶媒の存在下で付着するための、請求項1ないし7のいずれかに記載のポリオールを含有するポリウレタンコンパウンド。

13. エポキシ化樹脂形成性エステルを、官能価が2ないし4、かつ炭素原子が2ないし6個の脂肪族および/または芳香族アルコールと反応させることによって得られるポリオール。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.